

10/552529

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JG05 Rev'd 10/27/00 11 OCT 2005

Applicant: JAE HYUN LEE, ET AL.)

For: CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING ADDITIVE FOR)
IMPROVING OVERDISCHARGE-PERFORMANCE AND LITHIUM)
SECONDARY BATTERY USING THE SAME)

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

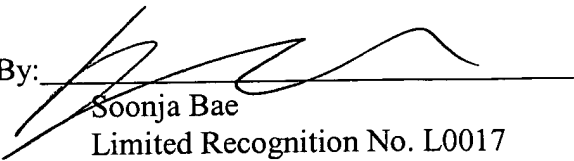
Dear Sir:

Applicants hereby claim the benefits of the filing date of April 9, 2003 to Korean Patent Application No. 10-2003-0022429 under provisions of 35 U.S.C. 119 and the International Convention for the protection of Industrial Property.

If any fees are due with regard to this claim for priority, please charge them to Deposit Account No. 06-1130 maintained by Applicants' attorneys.

Respectfully submitted,

CANTOR COLBURN LLP

By: 
Soonja Bae
Limited Recognition No. L0017
Cantor Colburn LLP
55 Griffin Road South
Bloomfield, CT 06002
PTO Customer No. 23413
Telephone: (860) 286-2929
Facsimile: (860) 286-0115

Date: October 11, 2005

REC'D 20 APR 2004

WIPO PCT

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0022429
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 09일
Date of Application APR 09, 2003

출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.

PRIORITY DOCUMENT

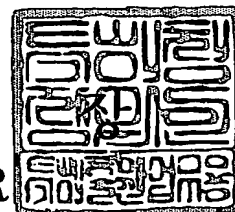
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



2004 년 04 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.09
【발명의 명칭】	과방전 방지제를 포함하는 양극 활물질 및 이를 이용한 리튬 이차 전지
【발명의 영문명칭】	THE CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING THE OVERDISCHARGE RETARDANT AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	김성기
【대리인코드】	9-1998-000093-9
【포괄위임등록번호】	2001-022342-8
【대리인】	
【성명】	함현경
【대리인코드】	9-1999-000442-3
【포괄위임등록번호】	2002-089286-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이재현
【성명의 영문표기】	LEE, Jae Hyun
【주민등록번호】	721205-1005717
【우편번호】	305-729
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 청구나라아파트 109-1805
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장민철
【성명의 영문표기】	JANG, Min Chul
【주민등록번호】	730409-1017123
【우편번호】	449-709
【주소】	경기도 용인시 김량장동 현대아파트 104-303
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

유덕현

【성명의 영문표기】

RYU, Duk Hyun

【주민등록번호】

740626-1384211

【우편번호】

302-162

【주소】

대전광역시 서구 도마2동 108-25

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

정준용

【성명의 영문표기】

JEONG, Jun Yong

【주민등록번호】

731012-1030117

【우편번호】

301-756

【주소】

대전광역시 중구 산성동 한밭가든아파트 107-408

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

이한호

【성명의 영문표기】

LEE, Han Ho

【주민등록번호】

671125-1063638

【우편번호】

305-340

【주소】

대전광역시 유성구 도룡동 381-42 LG아파트 5동 503호

【국적】

KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

안순호

【성명의 영문표기】

AHN, Soon Ho

【주민등록번호】

600223-1010621

【우편번호】

305-707

【주소】

대전광역시 유성구 신성동 삼성한울아파트 109-1004

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인

김성기 (인) 대리인

함현경 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	3	면	3,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	7	항	333,000	원
【합계】	365,000	원		

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 비정상적으로 과방전(過放電) 되어도 전지 성능에 영향이 없게 하는 양극 활물질 및 이를 이용한 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 리튬 이온을 흡장·방출하는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.

본 발명은 상기 화학식 1의 리튬 망간 산화물을 리튬 이차 전지의 양극활물질의 첨가제로서 사용하여, 음극의 리튬 이온 소비 비가역 반응을 보상하는 정도 또는 그 이상의 리튬이온을 제공함으로써, 과방전시 용량의 손실이 적은 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

【대표도】

도 8

【색인어】

리튬 망간 산화물, 과방전 방지, 양극 활물질 첨가제

【명세서】

【발명의 명칭】

과방전 방지제를 포함하는 양극 활물질 및 이를 이용한 리튬 이차 전지 {THE CATHODE ACTIVE MATERIAL COMPRISING THE OVERDISCHARGE RETARDANT AND THE LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제의 충전 전 구조인 층상 구조를 나타낸 것이다.

도 2는 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제의 초기 충전, 방전 후 구조인 스피넬 구조를 나타낸 것이다.

도 3은 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제의 X선 회절법에 의한 구조 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 코인 타입 전지에 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물을 양극활 물질을 첨가제로 적용하여, 전지의 충전 전과 충전 후의 X선 회절법에 의한 구조 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제의 충전, 방전에 따른 전류와 전압을 나타낸 곡선이다.

도 6은 코인 타입 전지에 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물을 양극활 물질을 첨가제로 적용하여, 초기 50회의 충전, 방전 용량을 시험한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제를 사용하기 전과 후의 양극과 음극의 전위를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1 및 비교예 1의 과방전 시험 결과를 나타낸 도표이다.

도 9는 비교예 1의 과방전 시험 시 전압을 나타낸 그래프이다.

도 10은 실시예 1의 과방전 시험 시 전압을 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <11> 본 발명은 과방전 후에도 용량이 크게 감소하지 않고 과방전 후 용량 회복성이 우수한 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 층상구조의 리튬 망간 산화물($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$)을 포함하는 양극 활물질 및 이를 포함하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- <12> 최근의 이동 통신 및 정보전자 산업의 발달로 고용량하면서도 가벼운 리튬 이차 전지의 수요가 계속 증가되고 있다. 그러나 리튬 이차 전지는 과충전 되거나 단락 될 경우 심한 발열로 인해 발화 또는 폭발할 가능성이 있고 정상 전압 범위 이하로 과방전 될 경우에는 용량이 급격히 감소하여 더 이상 사용할 수 없는 상태가 되어 버리는 문제가 있다.
- <13> 이와 같은 이유로 리튬 이차 전지가 처음 개발된 이래로 계속 전지에 보호회로 및 PTC등의 안전장치를 장착하여 사용하여 왔다. 그러나 이러한 보호회로 및 PTC등은 가격이 비싸고 부피를 많이 차지하여 전지의 가격을 상승시키고 부피 및 무게를 크게 하여 바람직하지 않다. 따

라서, 이와 같은 보호회로 및 PTC등이 없이 생산비용을 낮출 수 있고 전지의 용량을 더 크게 할 수 있는 전지의 개발이 요구되고 있다.

- 14> 종래에는 전지가 과충전 되거나 단락이 되었을 경우 전지의 안전성을 확보하기 위해서는 비수전해액 내에 유기 또는 무기 첨가제를 사용하거나 전지의 외부 구조를 변경하여 해결하여 왔다. 그러나 전지가 적정 전압 이하로 과방전될 경우에는 다시 충전을 하여도 용량이 급격히 작아져서 더 이상 충방전이 어려워지는 문제가 있었다.
- 15> 지금까지 개발되어 있는 일반적인 리튬 이차 전지는 방전시 음극에 의해 방전이 제한되어 종료되는 구조로 되어 있다. 과방전 이후 용량이 급격히 감소하는 이유는, 비수계 리튬 이차 전지의 최초 충전시 음극의 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface : SEI) 층이라고 불리는 막(film)이 형성되며, 이때 양극에서 방출된 리튬 이온이 다량 사용되어 이후 흡장, 방출되는 리튬 이온의 수가 적어지게 되는데, 이로 인해 음극에서의 비가역이 커지기 때문이다.
- 16> 전지가 일반 사용 전압 이하로 전압이 떨어진 후에도 저전류로 계속 방전이 될 경우, 양극의 전압은 천천히 하강하고 음극의 전압이 먼저 급격히 상승하게 되어 결국 음극의 집전체로 사용하는 구리 호일이 산화되는 3.6V에 도달하게 된다. 이 경우 구리 호일이 구리 이온 상태로 녹아 나와 전해질이 오염되며, 이후 다시 충전할 때 음극 표면에 다시 붙어 음극 활물질을 사용할 수 없게 된다.
- 17> 이와 같이 구리 호일의 산화 반응이 일어나게 되면 과방전 후 용량이 급격히 감소하여 사용할 수 없게 된다. 따라서, 과방전 이후에도 전지의 용량이 크게 감소하지 않게 하기 위해서는 양극에 의해 방전이 제한되는 전지를 개발하여야 하며, 이와 같은 양극 제한적 전지를 만들기 위한 새로운 방법의 개발이 요구되고 있다.

<18> 양극 활물질로 리튬 망간 산화물을 사용한 경우, 종래에는 양극의 열적 안정성을 향상시키기 위하여 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물을 많이 사용하였는데, 이 경우에는 가격이 저렴하고 합성이 용이하다는 장점이 있지만 용량이 작고 부반응에 의한 수명특성의 저하가 있고 고온 특성이 열악하며 전도성이 낮다는 문제점이 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 일부 다른 금속을 치환한 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물을 사용하는 시도가 많이 있어왔다. 대한민국 공개특허 제2002-65191호에서는 열적 안정성이 우수한 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물을 개시한 바 있지만 낮은 용량 문제를 가지고 있고 과방전 방지 성능이 개선되지 않는다.

<19> 스피넬의 작은 용량 문제를 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안정성을 확보하기 위하여 층상구조의 리튬 망간 산화물을 사용하는 시도가 많이 있었다. 상기 문제를 해결 이 경우에는 구조가 불안정하여 층방전시 상전이가 일어나고 용량이 급속히 감소하며 수명 특성의 저하가 생긴다. 하기 위하여 다른 금속을 도핑하거나 치환하여 구조의 안정성을 유지하려는 시도가 있어왔다. 특히, 대한민국 공개특허 제2002-24520호에서는 열적 안정성이 우수한 양극 활물질을 사용하기 위해 층상구조의 리튬 망간 산화물을 양극의 활물질로 사용하였고 층방전시 상전이가 일어나지 않게 하여 수명 특성을 개선하였다. 그러나 이 경우에도 과방전 방지 성능은 개선되지 않는다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<20> 본 발명자들은 과방전 방지용 첨가제로 층상구조의 리튬 망간 산화물을 양극활물질에 사용할 경우, 리튬 망간 산화물이 층상구조에서 스피넬 구조로 상전이가 일어나 양극과 음극의 비가역 반응을 조절함으로써 과방전 특성에 탁월한 효과를 나타내면서도 전지의 용량을 감소되지 않았다는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

<21> 따라서, 본 발명은 상기 발견을 기초로 하여, 과방전 방지용 첨가제로서 층상구조의 리튬 망간 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 및 이를 포함하여 제조된 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

【발명의 구성】

<22> 본 발명은 리튬 이온을 흡장·방출하는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하여 제조되는 리튬 이차 전지를 제공한다.

<23> [화학식 1]

<24> $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

<25> 상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이다.

<26> 본 발명의 리튬 이차 전지는 a) 상기 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 양극, b) 음극, c) 분리막 및 d) 리튬염과 전해액 화합물을 함유하는 비수전해액을 포함한다.

<27> 이하 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<28> 본 발명에서 양극 활물질의 첨가제로 사용되는 리튬 망간 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고 층상 구조를 갖는다.

<29> [화학식 1].

<30> $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$

- 31> 상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속이다.
- 32> 상기 화학식 1의 리튬 망간 산화물 ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$)은 층상구조의 단사정계 (monoclinic) 또는 사방정계(orthorhombic) 또는 육방정계(hexagonal)구조를 가지는 것으로, 리튬카보네이트 (Li_2CO_3)와 망간산화물(Mn_2O_3), 금속산화물을 고상 혼합 후 아르곤 분위기에서 고온 열처리 함으로써 제조될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 망간 산화물은 양극 활물질로서 작용할 수 있으며, 최초 충전, 방전시 하기 화학식 2의 스피넬 구조로 구조변화가 일어난다.
- 33> [화학식 2]
- 34> $\text{LiM}_{2x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$
- 35> 상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 으로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택되는 금속이다.
- 36> 층상구조를 가진 화학식 1의 리튬 망간 산화물은 도 1에 도시되어 있고, 스피넬 구조를 가진 하기 화학식 2의 리튬 망간 산화물은 도 2에 도시되어 있다.
- 37> 도 3은 상기 제조방법에 의해 제조된 화학식 1의 리튬 망간 산화물의 X선 회절법에 의한 구조분석 결과를 나타낸 것이다. 도 3에 의하면 화학식 1의 리튬 망간 산화물이 층상구조를 가진 화합물임을 알 수 있다. 이러한 층상구조 화합물이 초기 충전과 방전을 거친 후에는 스피넬 구조로 구조변화가 일어나는데, 도 4에서 이를 확인할 수 있다.
- 38> 한편, 층상 구조를 가진 화학식 1의 리튬 망간 산화물은 최초 충전, 방전 효율이 매우 낮게 나타나는데, 이는 코인 타입 전지를 이용하여 최초 충전, 방전 용량을 나타낸 도 5를 통하여 확인할 수 있다. 이러한 리튬 망간 산화물은 첫번째 충전, 방전시에는 효율이 매우 낮지

만, 이후의 충전, 방전에서는 효율이 거의 100%에 달하여 리튬의 흡장, 방출이 가역적으로 일어나는데, 이는 초기 50회 충전, 방전 용량을 나타낸 도 6에서 확인할 수 있다.

<39> 층상 구조를 가진 화학식 1의 리튬 망간 산화물은 첫번째 충전 시 산소 두 원자 당 1몰의 리튬을 방출하지만, 첫번째 충전, 방전 이후 스피넬 구조로 구조변화가 일어나면 산소 두 원자 당 0.5몰의 리튬만 흡장 및 방출 할 수 있는 물질이 된다.

<40> 따라서, 양극 활물질 첨가제로서 화학식 1의 리튬 망간 산화물을 양극에 사용하면, 최초 충전시 음극 표면 상 SEI 막 형성에 따른 음극의 비가역 리튬 소비 반응을 보상해 줄 정도 또는 그 이상의 리튬 이온이 제공되므로, 첫 사이클에서의 음극의 큰 비가역을 보상할 수 있게 된다.

<41> 또, 리튬 이온을 흡장·방출하는 리튬 전이 금속 산화물 및 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물을 포함하는 본 발명의 양극활물질 조성물은 리튬 이차 전지의 최초 충방전 시, 화학식 1의 리튬 망간 화합물의 비가역으로 인해 음극의 비가역을 보상해 줌으로써, 과방전시 용량 감소를 억제할 수 있다. 좀더 구체적으로 설명하면, 상기한 바와 같이 종래에는 과방전이 일어날 경우 비가역 용량이 큰 음극쪽의 전압이 먼저 상승하여 집전체에서 구리가 이온상태로 녹아 나와 충방전이 제대로 진행되지 않는 문제가 있었다. 과방전 시 음극쪽 전압을 상승하지 못하게 하려면 양극쪽 비가역을 늘려서 양극쪽 전압이 먼저 내려오게 하면 되는 것인데, 본 발명은 이를 해결하기 위하여 양극에 비가역 용량이 큰 물질을 첨가하여 양극쪽 비가역 용량을 크게 해주는 방법을 채택하였다. 이러한 과방전 방지용 활물질 첨가제의 작동 원리를 도 7에 나타나있다. 과방전시 전지의 전압이 0 V가 될 때까지 과방전이 되는데 전지의 전압은 양극과 음극의 전위차로 계산되며, 전지의 전압이 0 V가 될 때는 양극의 전위와 음극의 전위가 같아질 때이다.

- <42> 양극 활물질에 본 발명의 화학식 1의 첨가제를 첨가하지 않은 경우에는, 양극의 전위가 늦게 낮아져서 음극에서 구리 이온이 녹아 나오는 전위까지 도달한 후에 양극과 음극의 전위가 같아지게 된다. 이에 반해 양극 활물질에 비가역 용량이 큰 과방전 방지용 첨가제를 첨가한 경우에는 양극의 전위가 빨리 낮아져서 음극에서 구리 이온이 녹아 나오는 전위에 도달하기 전에 양극과 음극의 전위가 같아지게 된다. 이와 같은 원리로 과방전이 되어도 전지의 성능이 나빠지지 않게 되는 것이다.
- <43> 즉, 본 발명의 양극 활물질 조성물은 초기 충전 용량과 방전 용량 사이에 큰 차이를 보이며, 이로 인한 비가역 용량으로 인해 음극의 큰 비가역 용량이 보상되는 효과를 얻을 수 있다. 요컨대, 상기 층상구조의 리튬 망간 산화물은 양극과 음극의 비가역 용량을 조절해 줌으로써, 전지의 용량을 감소시키지 않으면서 동시에 과방전 되어도 용량이 약 90% 이상 회복되도록 하는 작용을 한다.
- <44> 상기 화학식 1에서 x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이어야 하는데, x 가 0.05 미만인 경우에는 망간 이온의 용해와 같은 부반응이 생길 가능성이 높아지며, x 가 0.5 이상인 경우에는 층방전하여도 구조가 층상구조에서 스피넬 구조로 상전이가 일어나지 않게 되어 과방전 특성 향상되는 효과를 볼 수 없기 때문이다.
- <45> 상기 화학식 1의 리튬 망간 산화물 ($\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$)은 전이 금속 산화물 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부 만큼 첨가하는 것이 바람직하다. 상기 화학식 1의 리튬 망간 산화물의 함량이 상기 1 중량부 미만이면 과방전 시험시 양극의 전압이 하강하기 전에 음극의 전압이 상승하게 되어 음극 집전체인 구리 호일이 산화되는 3.6 V 이상의 특정 전압 영역에 이르게 되어 구리 호일이 이온상태로 녹아 나오게 되고, 이로 인한 용량 감소와 저항 증가로 인해 과방전이 일어난 후에 층방전이 제대로 진행되지 않는다. 또한, 50중량부를 초과할 경우에는 과방전 테

스트를 할 때 양극쪽 전압이 먼저 하강하여 양극 표면에서의 전해액 환원반응이 일어날 수 있고 전지의 용량이 작아지는 문제가 발생할 수 있다.

- <46> 상기 화학식 1의 M은 Cr 또는 Al이고, 상기 화학식 1의 x는 $0.05 \leq x < 0.2$ 인 것이 보다 바람직하다. 상기 M이 Cr 또는 Al일 경우 상기 화학식 1의 구조를 안정화 시켜주고 고온 수명이나 고온 보존 특성이 우수하기 때문이다. 가장 바람직한 화학식 1의 리튬 망간 산화물의 예로는 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 가 있다.
- <47> 또한, 본 발명에 따르면 음극의 비가역 용량을 보상해 줄 정도로 상기 화학식 1의 화합물을 양극에 첨가함으로써, 최근 업체에서 요구하는 보호회로가 필요 없는 SCF (safety circuit free) 전지의 과방전 테스트에 매우 뛰어난 성능을 보여준다.
- <48> 본 발명에서 사용되는 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들어 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 2$, $0 < z < 2$, $x+y+z=2$), $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$ ($0 < n < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 등으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게 LiCoO_2 를 사용한다.
- <49> 음극의 활물질로는 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 흑연, 탄소, 리튬 금속, 합금 등의 탄소계 재료를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 인조 흑연을 사용한다. 이때, 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 예를 들어 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 또는 SBR(Styrene Butadiene Rubber)를 사용하는 것이 바람직하다.
- <50> 분리막으로는 다공성 분리막을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들면 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

- <51> 본 발명의 전해액은 비수 전해액 화합물로서, 환형 카보네이트와 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트의 예를 들면 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 감마부티로락톤(GBL) 등이 있다. 상기 선형 카보네이트의 예를 들면 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC)로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다.
- <52> 또한, 본 발명의 전해액은 상기 카보네이트 화합물과 함께 리튬염을 포함하며, 구체적인 예를 들면 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- <53> 본 발명의 리튬 이차 전지는 통상적인 방법으로 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 전해액을 투입하여 제조하게 된다.
- <54> 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 외형은 캔으로 된 원통형, 각형 또는 파우치(pouch)형인 것이 바람직하다.
- <55> 이와 같이, 본 발명에 따르면 비가역 용량이 30% 이하인 음극 활물질을 포함하는 전지의 양극에 상기 화학식 1의 화합물(바람직하게는 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$)을 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제로 첨가하여 과방전 시험 후에도 90% 이상의 용량 회복을 실현할 수 있고 전지의 용량을 감소시키지 않는다. 음극 활물질의 비가역 용량이 30% 이상인 경우에는 전지의 용량이 작아질 뿐 아니라 양극에 상기 화학식 1의 화합물을 양극 활물질의 50중량% 이상을 첨가해야 하는데, 이와 같이 화학식 1의 화합물을 과량으로 첨가할 경우 다른 부반응의 문제, 수명특성의 저하, 용량 저하등의 문제가 있다.

- 56> 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것이 아니다.
- 57> [실시예 1]
- 58> 통상적인 방법으로 파우치 타입의 383562 크기의 폴리머 전지를 제조하였다.
- 59> 이때, 양극 활물질로 LiCoO_2 를 사용하고, 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 를 8 중량부 첨가하였다.
- 60> 여기에서 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 는 리튬카보네이트, 망간산화물, 크롬산화물을 고상 혼합한 후 1000도의 온도에서 12시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리 한 후 분쇄하고 다시 1100도의 온도에서 12시간 동안 아르곤 분위기에서 2차 열처리 하여 제조하였다. 또한 도전재로 수퍼-피(super-p), 결합제로 PVDF 고분자를 사용하였고 용제인 NMP에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후 Al 집전체 위에 코팅하여 양극을 제조하였다. 또한, 음극 활물질로는 인조흑연을 사용하였고, 전해액으로는 1M LiPF_6 에 EC/PC/DEC계 용액을 사용하여 통상적인 방법으로 전지를 제조하였다.
- 61> [비교예 1]
- 62> 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 양극에 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제($\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$)를 사용하지 않고 전지를 제작하였다.
- 63> [실험예 1]
- 64> 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 파우치 타입의 383562 크기의 폴리머 전지에 대하여 통상적인 방법으로 과방전 전 후의 충전용량과 방전용량을 측정하였으며, 이에 대한 과방전 시험결과를 도 8에 나타내었다. 숫자는 과방전 전의 0.2C, 1C의 방전용량에 대한 과방전 후

의 0.2C, 1C의 방전용량 회복률을 각각 나타낸 것이다. 도 8에서 보면, 본 발명의 실시예 1의 경우 과방전 시험 후의 90% 이상의 용량 회복률을 보여 비교예 1에 비해 우수한 과방전 방지 효과를 보인다. 상기 실시예 1 및 비교예 1에 대하여 3전극 실험을 실시하여 보면 과방전 방지 전해액 첨가제의 역할을 확인할 수 있다. 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 파우치 타입의 383562 크기의 폴리머 전지에 리튬 금속으로 만들어진 기준 전극(레퍼런스 전극)을 삽입하여 제조하였다. 이때 기준 전극과 양극, 음극 각각의 전위차를 측정하여 충전, 방전 시에 실제 전지 내에서 기준 전극에 대한 정극과 부극의 전위가 어떻게 거동하는지를 알아 보았다.

<65> 비교예 1의 경우 도 9를 보면, 과방전 시험시 음극의 전압이 상승하여 구리 이온이 녹아 나오는 평탄구간(plateau)이 있음을 알 수 있다. 반면, 도 10의 실시예 1의 경우에는 구리 이온이 녹아 나오는 평탄구간(plateau)이 나타나지 않음을 알 수 있다.

<66> 따라서, 본 발명에 따르면 첫 사이클의 비가역 용량이 큰 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 를 첨가하여 양극과 음극의 비가역 용량을 적절히 조절해 줌으로써 과방전 시험 시 음극의 전압 상승을 방지하여 과방전 시험 후에도 용량이 크게 떨어지지 않게 되었다.

【발명의 효과】

<67> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명은 양극에 상기 화학식 1의 화합물(바람직하게는 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$)을 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제로 투여하여, 상기 과방전 방지용 양극 활물질 첨가제가 음극의 비가역을 보상해줄 정도의 리튬 이온 또는 그 이상의 리튬 이온을 제공함으로써, 특히 과방전 시험시 음극의 전압 증가를 방지하여 시험 후 90% 이상의 용량 회복을 나타내는 우수한 효과가 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

리튬 이온을 흡장·방출하는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 있어서,

하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 :

[화학식 1]



상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 층상구조의 리튬 망간 산화물의 함량은 리튬 전이 금속 산화물 100중량부에 대하여 1~50중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 층상구조의 리튬 망간 산화물은 $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_2$ 임을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은

LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$,
 $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-n}\text{Ni}_n\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-n}\text{Co}_n\text{O}_4$, LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진
 군으로부터 선택된 1종 이상 임을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 :

여기에서, $0 < a < 1$ 이고, $0 < b < 1$ 이고, $0 < c < 1$ 이고, $a+b+c=1$ 이고, $0 \leq d < 1$ 이고, $0 < x < 2$ 이고, $0 < y < 2$ 이고, $0 < z < 2$ 이고, $x+y+z=2$ 이고, $0 < n < 2$ 이다.

【청구항 5】

양극, 음극, 분리막 및 리튬염과 전해액 화합물을 함유하는 비수전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 양극은 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

【청구항 6】

제 5. 항에 있어서,

상기 양극활물질 중 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물이 리튬 이차 전지의 최초 충·방전에 의하여 하기 화학식 2로 표시되는 스핀넬 구조의 리튬 망간 산화물로 변한 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서, x 는 $0.05 \leq x < 0.5$ 이고, M은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co 으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속이다.

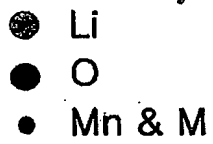
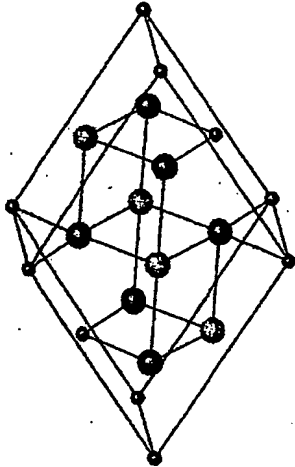
【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 리튬염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되고,

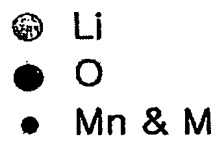
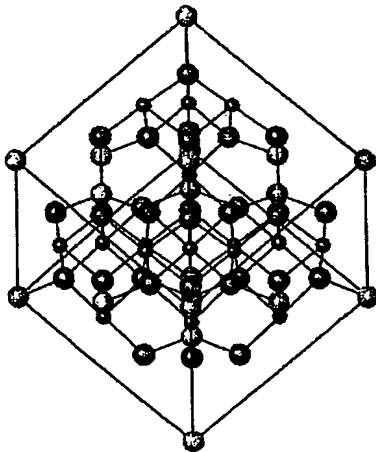
상기 전해액 화합물은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 감마부티로락톤(GBL), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC)로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택된 카보네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

【도면】

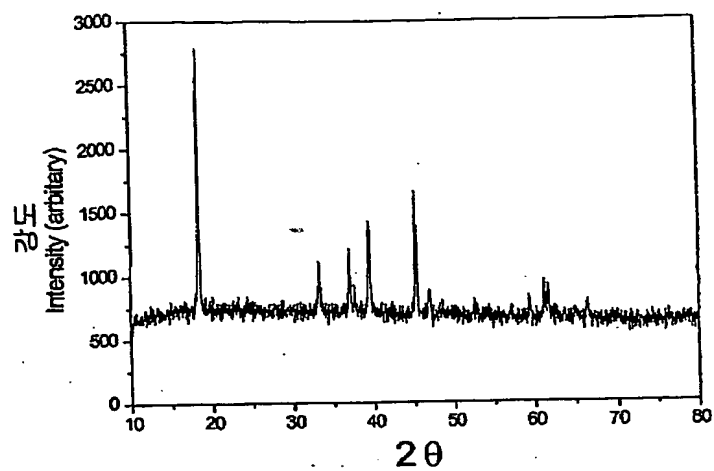
【도 1】



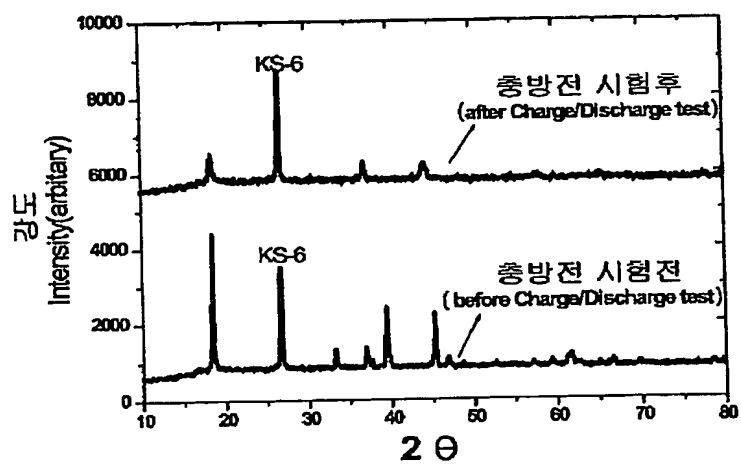
【도 2】



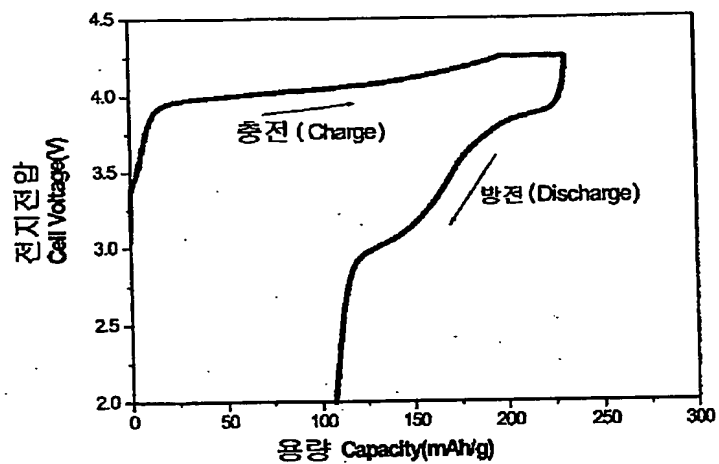
【도 3】



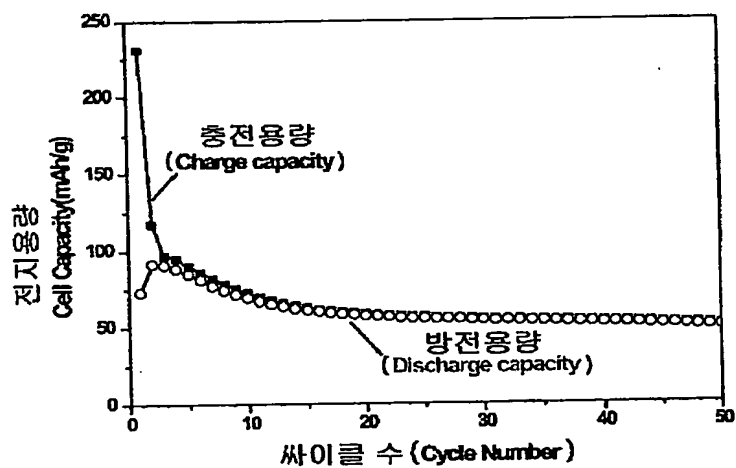
【도 4】



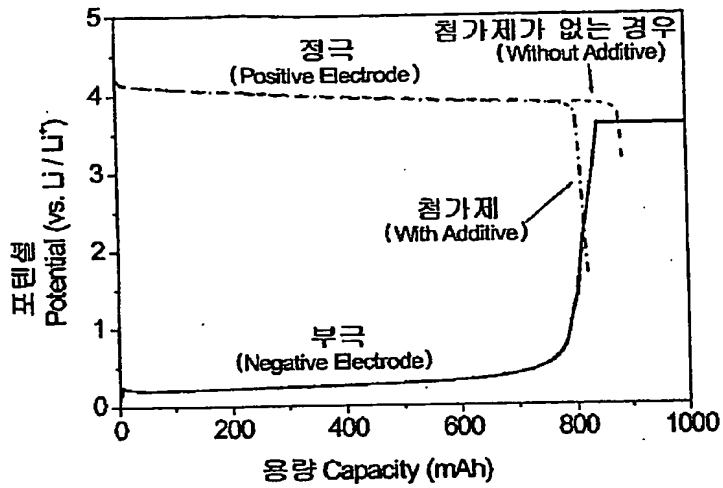
【도 5】



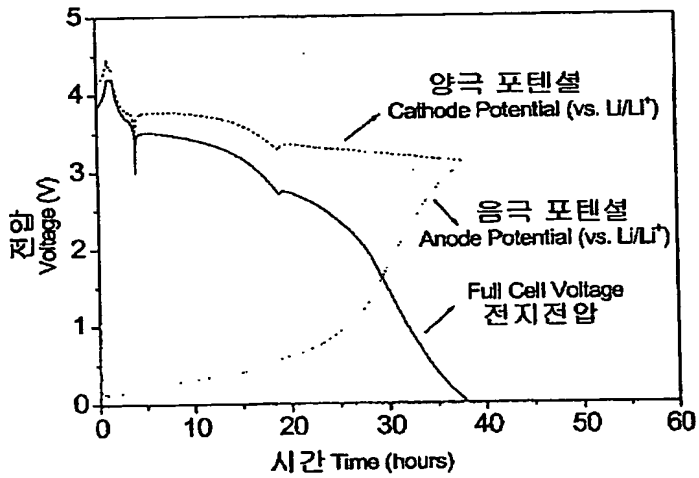
【도 6】



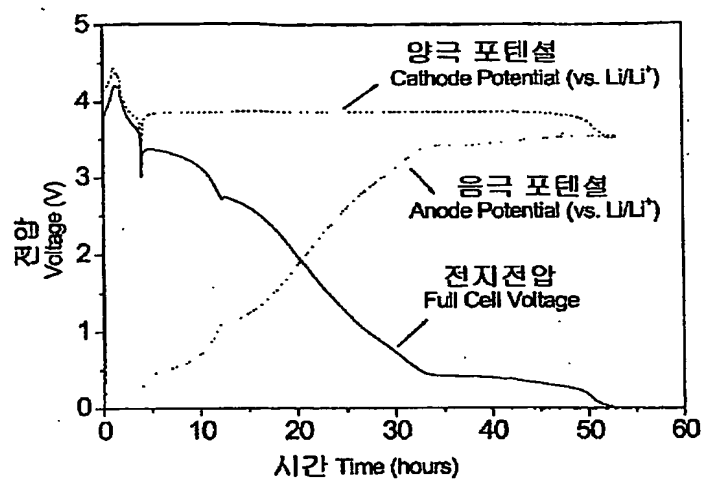
【도 7】



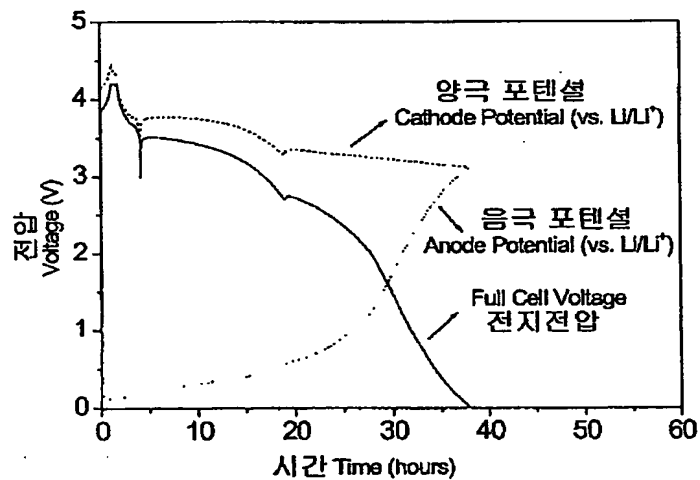
【도 8】



【도 9】



【도 10】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
PCT/KR2004/000786
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**IPC7 H01M 4/50**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 H01M4/62 H01M10/40 H01M4/58 H01M4/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Patents and Application for Invention since 1975

Korean Utility Models and Application for Utility Models since 1975

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

NPS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP13-135312 A(MITSUBISHI HEAVY IND LTD) 18 May 2001 SEE Abstract and Claims	1-7
Y	JP13-339774 A(HONJO CHEMICAL KK) 12 January 2001 SEE Whole document	1-7
A	JP14-068746 A(TOHO TITANIUM CO LTD) 8 March 2002 SEE Abstract	1-7
A	JP12-149925 A(UBE IND LTD) 30 May 2000 SEE Abstracts and Claims	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 JULY 2004 (21.07.2004)

Date of mailing of the international search report

23 JULY 2004 (23.07.2004)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
920 Dunsan-dong, Seo-gu, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

KIM, Jun Hak

Telephone No. 82-42-481-5785

